

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-524151

(P2001-524151A)

(43)公表日 平成13年11月27日(2001.11.27)

(51) Int.Cl.⁷

C 08 F 220/22

G 02 B 1/04

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 08 F 220/22

G 02 B 1/04

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21)出願番号	特願平10-548016
(86) (22)出願日	平成9年9月9日(1997.9.9)
(85)翻訳文提出日	平成11年11月9日(1999.11.9)
(86)国際出願番号	PCT/US97/15862
(87)国際公開番号	WO98/50442
(87)国際公開日	平成10年11月12日(1998.11.12)
(31)優先権主張番号	08/853,995
(32)優先日	平成9年5月9日(1997.5.9)
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人	ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエム センター
(72)発明者	オルソン, デビット ピー. アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ピー. オー. ボックス 33427
(72)発明者	フォング, ベティー シー. アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ピー. オー. ボックス 33427
(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に統く

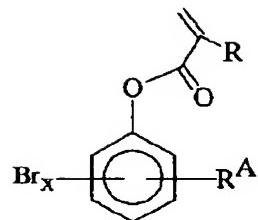
(54)【発明の名称】 化学組成物およびそれより得られるポリマーと高分子物質

(57)【要約】

記述されているものは、少なくとも1.50の屈折率を有するアルキル置換臭素化フェノールエステル(メタ)アクリレートモノマーを含む重合性組成物と、それより得られる高分子物質と、である。

【特許請求の範囲】

1. 一般式：

(式中、xは1～4であり、Rは-Hまたは-CH₃であり、R^Aはアルキルである)

により表されるアルキル置換臭素化フェノールエステル（メタ）アクリレートモノマーと、

高屈折率のコモノマー、

を含む重合性組成物。

2. 前記臭素化モノマーの屈折率が少なくとも約1.50である、請求項1に記載の重合性組成物。

3. 前記臭素化モノマーの屈折率が少なくとも約1.55である、請求項1に記載の重合性組成物。

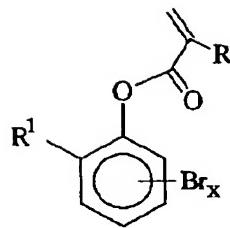
4. 前記臭素化モノマーの融点が約60°C未満である、請求項1に記載の重合性組成物。

5. 前記臭素化モノマーの融点が約35°C未満である、請求項1に記載の重合性組成物。

6. 前記臭素化モノマーが室温および周囲圧力において液体である、請求項目1に記載の重合性組成物。

7. R^Aが1～18個の炭素原子を有する直鎖状の或いは分岐したアルキルである、請求項1に記載の重合性組成物。

8. 前記臭素化モノマーが、一般式：



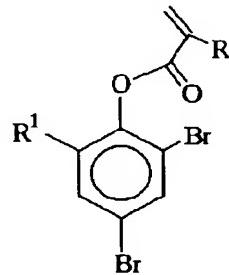
(式中、Rとxは定義通りであり、R¹が約1～18個の炭素原子を有するアルキルである)

により表される請求項1に記載の重合性組成物。

9. R¹が約3～4個の炭素原子を有するアルキルである、請求項8に記載の重合性組成物。

10. xが2である、請求項8に記載の重合性組成物。

11. 臭素化モノマーが、一般式：



(式中、R¹は定義通りである)

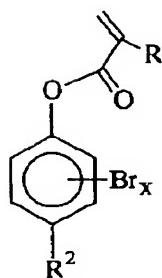
により表される請求項8に記載の重合性組成物。

12. 前記臭素化モノマーが4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェニルアクリレートを含む、請求項11に記載の重合性組成物。

13. 前記臭素化モノマーが、4,6-ジブロモ-2-tert-ブチルフェニルアクリレートを含む、請求項11に記載の重合性組成物。

14. 前記臭素化モノマーが、4,6-ジブロモ-2-イソプロピルフェニルアクリレートを含む、請求項11に記載の重合性組成物。

15. 前記臭素化モノマーが、一般式：



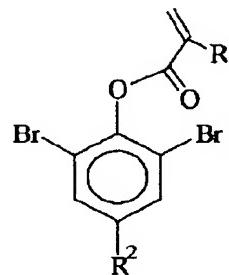
(式中、Rとxは定義通りであり、R²が約1～18個の炭素原子を有するアルキルである)

により表される請求項1に記載の重合性組成物。

16. R²が約1～12個の炭素原子を有するアルキルである、請求項15に記載の重合性組成物。

17. xが2である、請求項15に記載の重合性組成物。

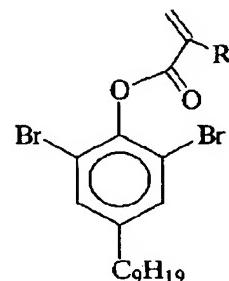
18. 前記臭素化モノマーが、一般式：



(式中、R²は定義通りである)

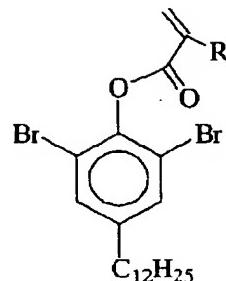
により表される請求項15に記載の重合性組成物。

19. 前記臭素化モノマーが一般式：



により表される請求項18に記載の重合性組成物。

20. 前記臭素化モノマーが一般式：



により表される請求項18に記載の重合性組成物。

21. 前記高屈折率コモノマーが、少なくとも約1.50の屈折率を有する1種あるいは複数種のコモノマーを含む、請求項1に記載の重合性組成物。

22. 前記高屈折率コモノマーが不飽和芳香族モノマーを含む、請求項21に記載の重合性組成物。

23. 前記高屈折率コモノマーが、メチルスチレンモノマーを含む、請求項21に記載の重合性組成物。

24. 前記高屈折率コモノマーが、芳香族(メタ)アクリレートモノマーを含む、請求項21に記載の重合性組成物。

25. 前記高屈折率コモノマーが、臭素化芳香族(メタ)アクリレートモノマーを含む、請求項21に記載の重合性組成物。

26. 融点が約30°C未満である請求項1に記載の重合性組成物。

27. 室温および常圧において液体である請求項1に記載の重合性組成物。

28. 屈折率が少なくとも約1.56である請求項1に記載の重合性組成物。

29. 屈折率が少なくとも約1.57である請求項1に記載の重合性組成物。

30. 100重量部の重合性組成物に基づいて約5～50重量部のアルキル置換臭素化芳香族エステル(メタ)アクリレートモノマーを含む、請求項1に記載の重合性組成物。

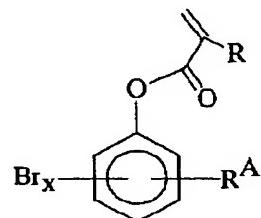
31. 約25～40重量部のアルキル置換臭素化芳香族エステル(メタ)アクリレ

ートモノマーと、約45～70重量部の(メタ)アクリレートモノマーと、約5～15重量部のメチルスチレンモノマーとを含む請求項1に記載の重合性組成物。

32. 少なくとも1.50の屈折率のアルキル置換臭素化芳香族エステル(メタ)アクリレートモノマーを含む、室温および常圧で液体である重合性組成物。

33. 23°Cにおいて10,000センチポアズ以下の粘度を有する請求項32に記載の重合性組成物。

34. 一般式：



(式中、xは1～4、Rは-Hまたは-CH₃、R^Aは直鎖または分岐アルキルである)

により表されるアルキル置換臭素化芳香族エステル(メタ)アクリレートモノマーと、

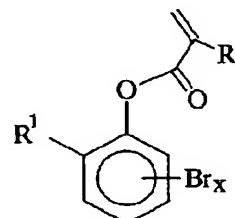
高屈折率のコモノマー、

を含む構成成分から得られるモノマー単位を含む高分子物質。

35. 前記臭素化モノマーの屈折率が少なくとも約1.50である、請求項34に記載の高分子物質。

36. R^Aが1～18個の炭素原子を有する直鎖状の或いは分岐したアルキルである、請求項34に記載の高分子物質。

37. 前記臭素化モノマーが、一般式：

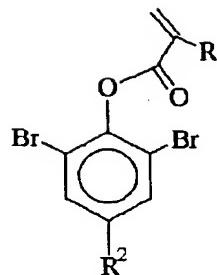


(式中、Rとxが定義の通りでありR¹が3～4個の炭素原子を有するアルキルである

)

により表される請求項36に記載の高分子物質。

38. 前記臭素化モノマーが、一般式：



(式中、Rとxが定義の通りでありR²が1~12個の炭素原子を有するアルキルである)

により表される請求項36に記載の高分子物質。

39. 前記コモノマーが（メタ）アクリレートモノマーと、臭素化（メタ）アクリレートモノマーと、メチルスチレンモノマーから構成される群から選択される1種類あるいは複数種の高屈折率モノマーを含む、請求項36に記載の高分子物質。

40. 屈折率が少なくとも約1.590である、請求項36に記載の高分子物質。

【発明の詳細な説明】

化学組成物およびそれより得られるポリマーと高分子物質

技術分野

本発明は、高屈折率モノマーを含有する重合性組成物およびそれから調製される高分子物質に関する。

発明の背景

光学物質や光生成物は、重合性高屈折率モノマーなどの高屈折率物質とかかる高屈折率モノマーを含む硬化性組成物から調製できる。有用な高屈折率モノマーの一例が、臭素で置換された芳香族(メタ)アクリレートモノマーである。例えば、米国特許第4,578,445号を参照。そのようなモノマーの典型的なものは、室温付近で固体として存在する、比較的高い融点を有する物質であり、そしてしばしば室温を大幅に上回る融点を有している。これらのモノマーは室温で固体として存在するので、これらのモノマーを含有する硬化性組成物を高屈折率光生成物へと処理・成形するには、同組成物を溶かして溶液とするか、または融点(室温以上)まで加熱しなければならない。

処理中に高屈折率物質を加熱する必要性によって、同物質を光生成物へと処理する際の複雑さと費用が大幅に増大する。処理ラインが加熱されなければならず、それには大量のエネルギーが求められ、チューブの接続部が破裂することがある。揮発性の有機化合物が放出されることさえあり、それにより、危険な作業環境が潜在的に作り出されるであろう。完全で均一な加熱が一貫して維持できなければ、処理中にモノマーが硬化性組成物内で晶出するであろう。

その結果、不均一で使いものにならない生成物が生成され、廃棄物が大量に発生する。そして、重合性組成物を適切な処理温度に維持することは、モノマー組成物のプレポリマー化を潜在的に引き起こし得る。勿論、これらの付加的工程要件と負の帰結のすべてが、室温で固体として存在する硬化性組成物から高屈折率生成物を生成するコストを高める。

光学物質や光生成物の生成に有用な、比較的高い屈折率と比較的低い融点を有する重合性組成物、例えば、通常の室温で液体として処理できる重合性組成物

を同定することが有益であろう。

発明の要約

本発明は、概して、高屈折率を有する重合性組成物を提供し、そして好ましくは、ポリマーや高分子物質を生成するために室温付近（例えば、約20～25℃の範囲）で処理できる、高屈折率の重合性組成物を提供するものである。この重合性組成物は、臭素化された、高屈折率のモノマーを含有している。これらのモノマーと組成物はそれぞれ、比較的低い融点と望ましい光学特性とを有している。

上述の組成物内で有用なモノマーには、アルキル置換され、臭素化されたフェノール（メタ）アクリレートモノマーが含まれる。同モノマーは、比較的高い屈折率を有しており、そして室温～60℃の範囲内の温度で液体であれば好ましい場合がある。この温度範囲内で固体である臭素化モノマーでさえ、これらのモノマーがしばしば、本発明の液状重合性組成物の融点を大幅に高めることなく、同液状重合性組成物内で容易に溶解するという理由で、望ましい場合がある。要するに、これらのモノマーを含有する重合性組成物が比較的低い融点を有し、処理中にこれらの組成物を加熱する必要性が低いことが好ましく、また同重合性組成物が室温付近で液体として

存在して、処理中にこれらの組成物を加熱する必要がないことがいっそう好ましい。これを達成することによって、本発明は、高屈折率高分子物質を調製する際の重合性組成物を加熱することに伴う費用と複雑さを排除する。「処理」とは、ポリマーや光学生産物を生成するための重合や製造に先立って、モノマーや重合性組成物を混合し、ポンプで送り、又その他のやり方で取り扱う場合があることを意味する。

本発明の一つの側面は、アルキル置換され、臭素化された芳香族エステル（メタ）アクリレートモノマー、好ましくは屈折率1.50以上の臭素化モノマーを含有する重合性組成物に関するものである。同重合性組成物は更に、少なくとも1種類が高屈折率コモノマーであるところの1種類または複数種のコモノマーを含有する。

本発明のもう一つの側面は、上述の重合性組成物から得られる単量体単位を含有するポリマーや高分子物質に関するものである。より具体的には、本発明は、アルキル置換臭素化芳香族エステル（メタ）アクリレートモノマー、好ましくは屈折率1.50以上の臭素化モノマーを含み、更に少なくとも1種類が高屈折率コモノマーであるところの1種類または複数種のコモノマーを含む成分から得られるポリマーや高分子物質に関するものである。

本記述の中で使用されている用語の意味は以下の通りである。

「モノマー」とは、個別の尺度でのモノマーを意味し、そして更に巨視的尺度で、複数のそのようなモノマーから成る組成物を、同組成物が物理的な物質状態（例えば、液体、固体など）及び物理的特性（例えば、融点、粘度、（モノマーの一重合形態の）ガラス転移温度、あるいは屈折率）を有しているものとして記述できるように、集合的に意味する。

「融点」とは、モノマーに関して用いられる時、常圧下でモノマーが固体状態から液体状態に変わる時の温度を意味する。融点は、例えば、Thomas Scientific of Swedesboro NJのトーマス-フーバー融点装置を用いて測定できる。

「屈折率」とは、物質内の電磁放射速度に対する自由空間内の電磁放射速度の割合であると理解されている、物質（例えば、モノマー）の絶対屈折率を意味する。この放射とは、約583.9nmの波長のナトリウム黄色光の放射である。屈折率は、アップベ屈折計を用いて測定できる。

「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方を意味する。

詳細な説明

本発明は、アルキル置換され、臭素化されたフェノールエステル（メタ）アクリレートモノマーを含有する重合性組成物について記述する。本記述内で用いられているように、「重合性」とは、ポリマーや高分子物質のような、より高い分子量の物質を生成するための重合または共重合（例えば、不飽和部分を経て）の能力を備えた、モノマーやオリゴマーなどの化学的分子、或いは化学組成物を意味する。「ポリマー」と「高分子物質」は、互換的に用いられており、1種類ま

たは複数種の不飽和物質、例えば1種類または複数種のモノマーやオリゴマーやプレポリマーなどの反応から調製される物質を意味し、そして二量体、三量体、オリゴマー、プレポリマー、コポリマー、ホモポリマーなどを含む。

本説明の中で「モノマー」或いは「臭素化モノマー」と言及されているアルキル置換臭素化芳香族エステル(メタ)アクリレートモノマーは、好ましくは、高屈折率光学生成物を生成するための、室

温付近での組成物の処理を許容する物理的特性を有する。かくして、臭素化モノマーは比較的高い屈折率を有し、好ましくは比較的低い融点を有する。

モノマーの芳香部の置換基は、屈折率と融点を含む、モノマーの物理的特性に影響を及ぼし得る、又は実質的に同特性を決定し得る。これらの特性は、置換基の化学組成、置換基のサイズと数、単量体構造上の置換基の位置—例えば、モノマーの芳香部の上一からの影響を受けると考えられている。理論に縛られるつもりはないが、アルキル置換基(例えば、そのサイズ、位置、化学組成)がモノマーの融点に影響を及ぼすと考えられている。更に、モノマーの芳香部上のアルキル基の位置が、融点などの望ましい物理的特性を与えるに必要なアルキル基のサイズに影響を及ぼし得る。即ち、望ましい融点や屈折率を与える、パラ位内の好ましいアルキル基が、やはり望ましい特性を提供する、メタ位やオルト位内の好ましいアルカリ基と異なるサイズ範囲にある場合がある。モノマーの融点が約60°C未満、より好ましくは約35°C又は30°C未満、更に好ましくは約25°C未満であり、そして最も好ましくはモノマーが約23°Cで液状であるような化学組成と位置をアルキル基が有していることが好ましい。

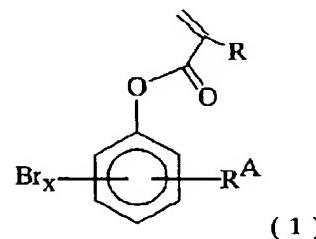
モノマーの融点に関する特性は、粘度である。高屈折率のポリマーまたは高分子物質を生成するために、モノマーまたはモノマーを含有する重合性組成物が室温で(加熱されることなく)処理されることを許容する粘度(23°Cにて)を本発明のモノマーが有していることが好ましい。これらの範囲外の粘度も有用で有り得るが、モノマーの好ましい粘度は10,000センチポアズ(cps)以下、例えば約100~5,000cps、より好ましくは約300~4,000cps

であろう。粘度は、周知の方法で、例えばブルックフィールド粘度計のような粘度計を用いて測定できる。

芳香環上のアルキルの化学組成および位置も、モノマーの屈折率に影響を及ぼす傾向を持ち得る。従って、理論に縛られないことを望み、そして比較的大きなアルキル基を有するモノマーが本発明の範囲内で有用であり得ることを認識する一方で、非常に概略的な意味において、より大きなアルキル基がより低い屈折率をもたらし得る、と言うことができる。

モノマーの屈折率は、モノマー上の臭素の存在と位置からも影響を受け得る。臭素の存在がモノマーの屈折率を高めることが一般的に理解されている。臭素は、如何なる有用な位置においても、そして如何なる量においてもモノマー上に存在し得て、上述の望ましい物理的特性の一つ又は二つ以上を備えたモノマーを生成し得る。1.50以上の、そしてより好ましくは1.55または1.56以上の屈折率を有するモノマーを生成するのに十分な量かつ適切な位置において付加された臭素を臭素化モノマーが有していることが好ましい。これは、例えば、2個以上の臭素をモノマーの芳香部に直接付加することによって、達成できる。臭素の位置はしばしば、臭素化モノマーを調製するために用いられる物質と処理法の相関的要素であり得る（以下に述べられている）。更に、臭素の位置が、アルキルの位置に少なくとも部分的に依存し得る。アルキルがエステル置換基に相対する4位に付加されると、臭素は2位と6位にあることが好ましく、アルキルが2位にあれば、臭素は4位と6位にあることが好ましい。

本発明の実施において有用な臭素化モノマーの例には、以下の一般式のアルキル置換臭素化芳香族エステル（メタ）アクリレートモノマーが含まれる。



式(1)において、Rは水素(-H)又はメチル(-CH₃)であり、R^Aは好ましくは1~18

個の炭素原子を有する、直鎖状の又は枝分かれしたアルキルであり、そしてxは概して1~4の範囲内にあり得る。臭素化モノマーが1.50以上の屈折率を有するよう、これらの変数が組み合わされることが好ましい。 R^A は、エステルに対してオルト位、メタ位またはパラ位に配され得る。

臭素化モノマーの特に好ましい綱は、エステル置換基に対するオルト位においてアルキルで置換された芳香部を含む臭素化モノマーである。

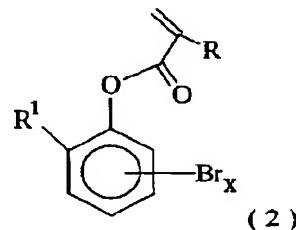
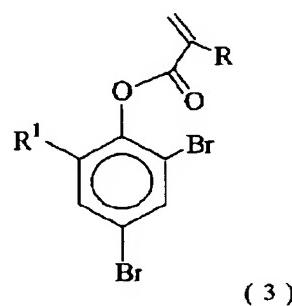
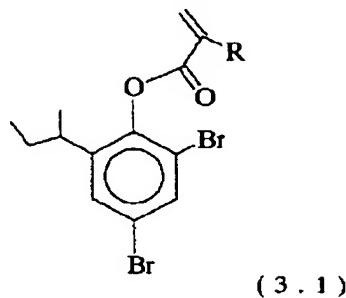


図2において、Rとxは、図1で定義されている通りであり、 R^I は R^A による一アルキルである。 R^I が一つのアルキル基、例えば約1~18個の炭素原子、より好ましくは約3~12個の炭素原子を有する一つのアルキル基であり、1.50以上の屈折率を有するモノマーを生成することが好ましい。また、好ましくは、同モノマーは芳香環に直接付加される少なくとも2個の臭素を持ち得る。このモノマーの特に好ましい実施例においては、臭素が芳香環上の4位と6位、エステル置換基に対するオルトとパラに配されている。

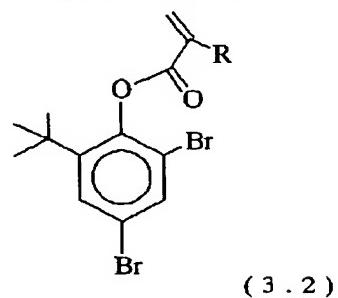


式3による特定のモノマーには、4,6-ジブロモ-2-アルキルフェノールエステル（メタ）アクリレートが含まれる。この中では、アルキル(R^I)が3~12個の炭素、例えば3~4個の炭素原子を有している。そのようなモノマーの例には以下のものが含まれる。

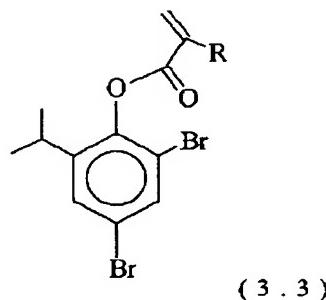
4,6-ジブロモ-2-sec-ブチルフェニル(メタ)アクリレート:



4,6-ジブロモ-2-tert-ブチルフェニル(メタ)アクリレート:



4,6-ジブロモ-2-イソプロピルフェニル(メタ)アクリレート:



臭素化モノマーの二番目の特に好ましい綱は、エステル置換基に対するパラ位においてアルキル基で置換された芳香部を有している。

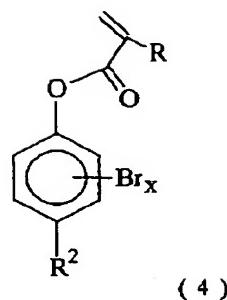
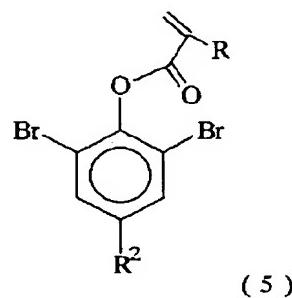
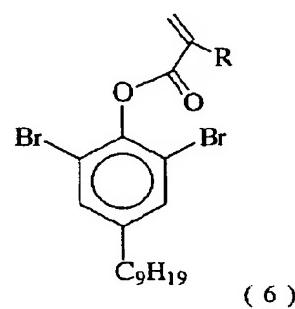


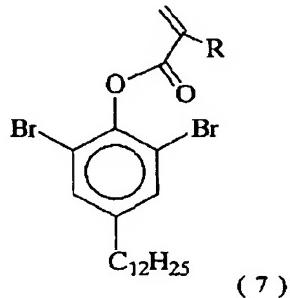
図4において、Rとxは図1で定義されている通りであり、R²はR^Aのような一アルキルである。R²が一アルキル基、例えば約1～18個の炭素原子、より好ましくは約3～12個の炭素原子を有する一アルキル基であり、1.50以上の屈折率を有するモノマーを生成することが好ましい。また、モノマーが芳香環に直接付加された2個以上の臭素を有することが好ましい。このモノマーの特に好ましい実施例においては、臭素が芳香環上の2位と6位にあり、それぞれがエステル置換基に対するオルトに配されている。



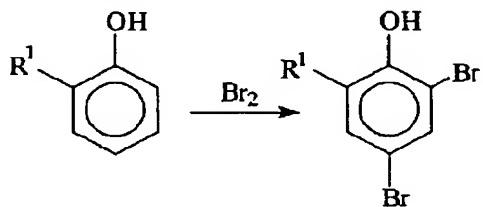
一つの特に好ましいパラ置換アルキル基は、2,6-ジブロモ-4-ノニルフェニル（メタ）アクリレートのような二臭素化4-ノニルフェニル（メタ）アクリレートモノマーを生成するノニルである。



もう一つの特に好ましいパラ置換アルキル基が、2,6-ジブロモ-4-ドデシルフェニル(メタ)アクリレートのような二臭素化4-ドデシルフェニル(メタ)アクリレートモノマーを生成するドデシルである。



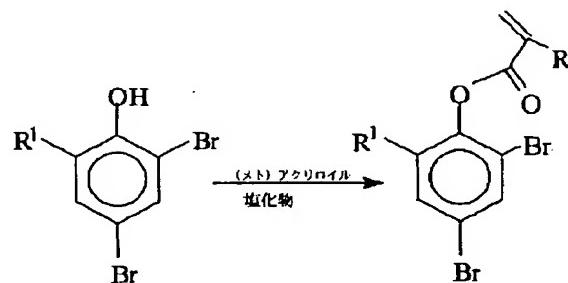
臭素化モノマーは、臭素化フェノール化合物、特にアルキル置換臭素化フェノールエステル(メタ)アクリレートを調製する場合において一般的に有用な如何なる方法によっても調製できる。そのような方法は、化学業界において周知である。一つの特定の方法によって、アルキル置換フェノールを臭素化して、臭素化アルキルフェノールを生成できる。アルキルフェノール類は、例えばSchenectady International, Inc., Chemical Division, Schenectady NYから市販されている。そのようなアルキル置換フェノールは、化学業界で一般的に知られており、そしてKirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, volume 4, 543 (1992年第4版)に記載されている方法で臭素化できる。オルト置換アルキルフェノールに関する、そのような処理法の一例は、以下の通りである。



この方法の第二段階において、適切な酸塩化物を用いた反応によって、臭素化アルキルフェノールをエステル化して、アルキル置換臭素化フェノールエステル(メタ)アクリレートを生成できる。アルコールと酸塩化物間の反応は、化学業界において周知であり、例えば、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, volume 9, 769 (1992年第4版)に記述されている(米国特許第3,845,102号も参照)。合成と保存中にモノマーのプレポリマー化を防ぐが、続くポリマー化

すなわち重合に過度に影響しないような量の、フェノチアジンや4-メトキシフェノール

(MEHQ)のような防止剤を用いることができる。本発明のモノマーに関しては、以下に示されているように、臭素化アルキルフェノールを(メタ)アクリロイル塩化物と反応させることができる。

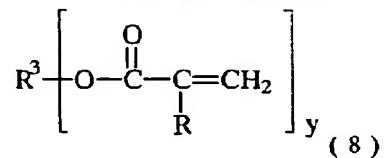


臭素化モノマーは、単独で、あるいは1種類または複数種のコモノマーまたは高屈折率コモノマーと組合させて用いて、重合性組成物を調製して、有用なポリマーや重合物質や共重合物質を生成できる。以下の様々な例から明らかなように、コモノマーの分子量は、広い有用範囲内に存在し得る。本記述内で用いられているように、「コモノマー」とは、「モノマー」として化学業界内で一般的に知られている物質を意味するのみならず、重合性オリゴマーを含有する物質を含む、比較的高分子量の物質をも意味し、さらに重合性プレポリマーや重合性ポリマーのような比較的高分子量の物質をも意味している。好ましくは、高屈折率モノマーは約1.50以上の屈折率を有するであろう。

コモノマーは、周知の、有用な重合性不飽和部分、例えばビニール、(メタ)アクリレート、N-ビニール、アクリレート、アリル、アクリルアミド、アクリロニトリルなどを含有し得る。コモノマーは、不飽和部分に関して单官能あるいは多官能であり得る。そして多官能である場合は、不飽和部分が同一の化学的性能である必要はない。

重合性組成物の中で有用であることが判明したコモノマーの一つの綱は、約15以上の屈折率を有する(メタ)アクリレート官能モノマーの綱である。そのよう

な(メタ)アクリレート官能モノマーは、以下の一般式内の構造を持ち得る。



式8において、Rは水素(-H)又はメチル(-CH₃)であることが可能で、そしてyは約1~6であることが好ましい。R³は、不飽和な一部分または複数部分を経てのモノマーの重合を許容するところの如何なる化学構造をも取り得て、そして好ましくは1.50以上の屈折率を有するコモノマーを生成する。好ましくは、十分に高い屈折率を達成するために、芳香部分、シクロヘキシル、塩素や臭素やヨウ素などのハロゲンあるいは硫黄含有基のような、光学活性をもたらすと光生成物業界で知られている、一つ又は複数の化学部分をR³が含み得る。しかしながら、更にR³基は、一つ又は複数の他の化学的部分ないし構造、例えば、いずれも直鎖状、分岐状、環状、又は不飽和状態であり得るオキシアルキレン、ウレタン、エポキシ、アルキル及び/又はアリル基などを選択的に含み得る。

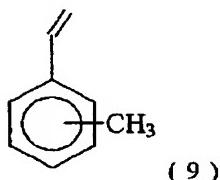
特定の有用な(メタ)アクリレート官能コモノマーの例には、EB220の名称で市販されているUCB Radcure Inc.の六官能芳香族ウレタンアクリレートオリゴマーやPhotomer 4035の名称で市販されている、Henkel Corp., of Ambler PAの2-フェノキシエチルアクリレートを含む、幾つかの市販されている単官能および多官能(メタ)アクリレートモノマーが含まれる。上述の(メタ)アクリレート官能コモノマーは、ハロゲン化されていない。本発明の特に好ましい重合性組成物は、上で特定された臭素化モノ

マーを含有し、更にハロゲン化(即ち、臭素化、ヨウ素化または塩素化)された芳香族(メタ)アクリレートコモノマーを含有するコモノマーを含有する。そのようなハロゲン化されたモノマーの例には、トリプロモフェノキシアクリレート、トリプロモフェニルアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、ペンタプロモフェニルアクリレート、エトキシリ化テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、ペンタプロモフェニルアクリレート、テトラプロモキ

シリルジアクリレート、Dai-Ichi Kogyo Seiyaka Co., of JapanによってBR-31 (CAS #7347-19-5) として市販されている2-(2,4,6-トリブロモフェニル)-1-エタノールアクリレートエステル、RDX 51027の名称で市販されている、UCB Chemicals, Radcure, in Smyrna, Georgiaの臭素化工ポキシジアクリル酸が含まれる。これらのモノマーの幾つかは、室温で結晶性固体である。

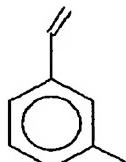
特に好ましいモノマーは、室温で低粘度液体として存在するモノマーである。

もう一つの好ましいコモノマーは、以下の構造式を有するメチルスチレンである。

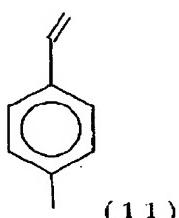


オルト、メタ、およびパラ異性体を含む様々な異性構造体のようなメチルスチレンは、重合性組成物内に存在しており、有用である。メチルスチレンは、これらの異性体の1種類又は複数種の混合物として市販されている。例えば、メチルスチレンは、80:20、

70:30、60:40、55:45、5:90（メタ：パラ）の割合で用いることができ、市販されている。



(10)



メチルスチレンは、Monomer-Polymer & Dajac Laboratory in Feasterville,

PAより市販されている。また、メチルスチレンは化学業界で周知の方法で調製できる。Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 16, p.13 (1985年第2版) を参照。

光生成物製造用の高屈折率モノマーとしてのメチルスチレンの用法が、同一の日付に提出された弁理士整理番号53255USA2Aの、譲受人の同時係属米国特許出願「高屈折率モノマーとしてのメチルスチレン」の中で述べられている。

任意の重合性組成物に含まれる特定のコモノマーとそれらの分子量と各コモノマーの量は、重合性組成物に望まれている性質と特性及びそれから調製されるポリマーないし高分子物質に望まれている特性などの要因（例えば、重合性組成物と高分子物質の屈折率、ガラス転移温度、融点、粘度など）に応じて選定できる。

重合性組成物内に存在する臭素化モノマーの量は、望ましい光学的、機械的特性を有するポリマー或いは高分子物質の生成を可能にするところの、どのような値をも取り得る。例えば、次の範囲外のものも有用であり得るが、重合性組成物の100重量部に基づいて、約5～50重量部の、より好ましくは約25～40重量部の臭素化モノマーを使用することができる。

如何なる有用な量のコモノマーもまた、重合性組成物内に存在し得る。例えば、コモノマーは、重合性組成物100部に基づいて、約50～95重量部、より好ましくは約60～75重量部の範囲で存在し得る。

コモノマーは、1種類のコモノマー又は高屈折率コモノマーを、或いはコモノマー又は高屈折率コモノマーの1種類または複数種の組み合わせ物を含有し得る。例えば、コモノマーは1種類または複数種の（メタ）アクリレートモノマー（単官能及び／又は多官能モノマーを含む）の混合物を含有し得る。コモノマーはこのタイプの混合物を含有し、更にメチルスチレンを含有し得る。或いは、コモノマーは上述の混合物のどちらか一方を含有し、そして更に芳香族（メタ）アクリレートモノマー（例えば、臭素化芳香族（メタ）アクリレートモノマー）を含有し得る。特に好ましい実施例においては、重合性組成物に臭素化モノマーが約25～40重量部、メチルスチレンモノマーが約5～15重量部、そして一選択肢とし

て且つ好ましくは1種類または複数種の臭素化芳香族(メタ)アクリレートモノマーのような(メタ)アクリレートモノマーの1種類または組合せ物が約45~70重量部含まれる。

上述の通り、本発明の組成物は、重合可能である。重合は、遊離基開始剤の存在の下での加熱、適切な光開始剤の存在の下での紫外線や可視光のような電磁放射を用いた照射、電子ビームなどの、通

常の手段によって行なうことができる。便宜性と生成速度の観点から、光開始剤の存在下での紫外線や可視光の照射による重合法が好まれている。重合性組成物において有用な光開始剤の例には、Ciba Geigy of Tarrytown, New Yorkの商品D arocur 1173、Darocur 4265、Irgacure 651、Irgacure 1800、Irgacure 369、Irgacure 1700、Irgacure 184およびIrgacure 907が含まれるが、それらに限定されるものではない。ホスフィンオキシド誘導体を含有する光開始剤が好ましい。好ましい光開始剤は、BASF of Charlotte NCから市販されているLucirin® TPO、(2,4,6-トリメチルベンゾイ)ジフェニルホスフィンオキシドである。光開始剤は、好ましくは、重合性組成物100部あたり(p ph)、約0.1~10重量部の範囲の量で存在し得る。

重合性組成物は、ポリマー業界の熟練者によって評価されるが如くに重合性組成物において有用であり得る、その他の有用な1種類または複数種の成分を含有することもある。例えば、重合性組成物に、架橋剤、1種類または複数種の界面活性剤、顔料、充填剤、重合防止剤、それから重合性組成物または光学生成物内で有用で有り得るその他の成分が含まれることもある。これらの原料は、それぞれの目的に有効であると知られている量で重合性組成物に含有され得るであろう。

架橋剤は、重合性組成物の架橋から生じるポリマーのガラス転移温度を高めるのに有用であろう。組成物のガラス転移温度は、示差走査熱量測定(DSC)や変調DSC(MDSC)や動的機械的分析(DMA)などの、業界で周知の方法で測定できる。適切な架橋剤について説明する実例には、ジアリルフタル酸、ジアリルテレフタル酸、1,3,5-トリ-(2-(メタ)アクリロキシエチル)-s-トリアジン、

および市販の架橋剤、例えばEB 220 (Smyrna GAのUCB-Radcure)、Ebercyl 360 3(UCB-Radcureのアクリル化エポキシノボラック)、Ebercyl 693、CN112C60(Sarcomer)、Ebercyl 6602 (三官能芳香族ウレタンアクリレート) が含まれる。

フッ素界面活性剤のような界面活性剤は、表面張力を低下させ、濡れ方を改善し、滑らかな塗装を可能にし、塗膜内の欠陥を減じるために、重合性組成物の中に含めることができる。有用な界面活性剤の具体例には、3M company of St. Paul, MNからFC-430、FC-171およびFC740の商品名で市販されている非イオン性フッ素系界面活性剤が含まれる。そのような界面活性剤を重合性組成物に、例えば、重合性組成物100部あたり約0.01~0.3重量部の量で含めることができる。

重合ビーズ、無機充填剤、及び／又は顔料を重合性組成物に添加して、処理を改善し、高分子物質に滑り抵抗性や摩擦抵抗性を与え、或いは高分子物質の光学特性を変えることができる。有用な重合ビーズの例には、ポリスチレン、ポリアクリル酸、スチレンとアクリル酸塩のコポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、或いはそれらの組合せで製造されたビーズが含まれる。無機質充填剤と顔料の例には、中実または中空ガラスビーズ、シリカ、ジルコニア、三水酸化アルミニウムおよび二酸化チタンが含まれる。平均粒子サイズは1~20 μm であり、そして粒子は、約0.25~7重量%、より好ましくは約0.25~2重量%の範囲で重合性組成物に含めることができる。

重合性組成物は、様々な、周知の、有用な高屈折率光生成物や物品に成形できる。これらの物品は、光の流れと強度を効率的に制御することが望まれる、非常に多数の用途、例えば光学レンズや高

屈折率フィルムのような光学フィルム（例えば、多層フィルムや一つ又は複数の微小折り返し層を含むフィルムを含むところの、輝度強化フィルムと呼ばれている製品）の製造に適用できる。高屈折率重合性物質からの光生成物の製造については、例えば、米国特許5,175,030号、5,183,597号および5,591,527号に記述されている。

本発明は、以下の非制限的例を参照することによって、より完全に理解できるであろう。以下の例において、反応成分は、使用されるグラム数または重合性組

成物の総重量に基づく重量パーセント(wt %)として示されている。ヤードポンド法における単位が名目であり、メートル単位への変換は概算である。

実施例

4,6-ジプロモ-2-sec-ブチルフェノール(DBsBP)の調製

機械式攪拌機、凝縮器、窒素キャップ、添加用漏斗および温度プローブを備えた、適當なサイズの丸底フラスコの中で、850gの2-sec-ブチルフェノールを5,097gの脱イオン水と混合した。同混合物を機械式ミキサーで攪拌し、そして窒素で約10分間バージした。1,881gの臭素を添加用漏斗を用いて同混合物に一滴ずつ添加した。氷槽を用いて反応温度を約30°C以下に維持した。臭素の添加に統いて、反応混合物を室温で30分間攪拌した。反応完了は、反応物と単臭素化物質の消滅を監視することによってガスクロマトグラフィー(GC)によって把握した。

反応完了時に、4,487gの酢酸エチルを加えた。混合物を15分間攪拌し、そして分相するにまかせた。最下(水を含む)層を除去し、そして13% (含水) ヒドロ亜硫酸ナトリウム溶液750.5gを加えた。混合物をよく攪拌し、そして分相するにまかせた。最下

(水を含む)層を除去し、そして13% (含水) 塩化ナトリウム溶液856.4gを加えた。混合物をよく攪拌し、そして分相するにまかせた。最下(水を含む)層を除去し、そして回転蒸発器を用いて、溶媒を最上層から取り除いた。

それから、半製品を蒸留ヘッドとビジェロ蒸留塔を用いて蒸留した。生成物を0.1mmHgにて、容器の温度151°C、ヘッド温度97°Cにて蒸留した。この手順によつて約1500gのDBsBPが得られた。

4,6-ジプロモ-2-イソプロピルフェノール(Db iPP)の調製

2-sec-ブチルフェノールの代わりに800gの2-イソプロピルフェノール、5,291gの水、1,953gの臭素、4,658gの酢酸エチル、780gの13% (含水) ヒドロ亜硫酸ナトリウムおよび890gの13% (含水) 塩化ナトリウムを用いて、DBsBPの調製にして述べた手順に従つて、1,598gのDb iPPを生成した。

4,6-ジプロモ-2-sec-ブチルフェニルアクリレート(DBsBPA)の合成

機械式攪拌機、凝縮器、添加用漏斗および温度プローブを備えた、適當なサイ

ズの丸底フラスコの中で、140gの4,6-ジプロモ-2-sec-ブチルフェノール、360gのt-ブチルメチルエーテル、55.2gのトリエチルアミンおよび0.02gのフェノチアジンを混合した。（これらの例においては、用いられた基剤はトリエチルアミンであった。しかしながら、化学量論的に等価な量の、その他の如何なる適当な基剤、例えば水酸化ナトリウムやピリジンなども使用できる。）47.3gの塩化アクリロイルを一滴ずつ添加し、そして

氷槽を用いて、反応温度を20°C以下に維持した。反応は約30分で完了した。

その後、脱イオン水（257g）と、0.7%の（含水）塩酸溶液51g）と、16%の（含水）炭酸ナトリウム溶液（59.6g）と、8%の（含水）塩化ナトリウム溶液（54.5g）とを用いて生成物を逐次的に洗浄した。溶剤を回転式蒸発器を用いて除去し、未精製の生成物を155g（94%）のものに減圧蒸留した。

4,6-ジプロモ-2-イソプロピルフェニルアクリレート(DBiPPA)の合成

DBsBPAの合成において記述したのと同様の方法を4,6-ジプロモ-2-イソプロピルフェニルアクリレートの調製に用いたが、4,6-ジプロモ-2-sec-ブチルフェノールの代わりに4,6-ジプロモ-2-イソプロピルフェノールを使用した。

2,6-ジプロモ-4-ノニルフェニルアクリレート(DBNPA)の合成

機械式攪拌機と、凝縮器と、窒素キャップと、添加用漏斗と、温度プローブと、を備えた適当なサイズの丸底フラスコの中で、4-ノニルフェノール44gと脱イオン水180gとを混合した。この攪拌した混合物に、反応温度を30°C以下に保つように注意しながら、臭素77.4gを一滴ずつ添加した。臭素の添加後、混合物を約1時間反応させた。クロマトグラフィー分析において反応の完了を確認すると、生成物を酢酸エチル160gの有機相の中に入れた。続いて有機相はを13%のヒドロ亜硫酸ナトリウム溶液（26.5g）と13%の塩化ナトリウム溶液（30.2g）で逐次的に洗浄した。その後、酢酸エチルを回転式蒸発器を用いて除去し、未精製の生成物を

短いビジェロ蒸留塔にて減圧蒸留することにより、約66gの2,6-ジプロモ-4-ノニルフェノール(DBNP)を生成した。

機械式攪拌機と、凝縮器と、添加用漏斗と、温度プローブと、を備えた適當なサイズの丸底フラスコの中で、2,6-ジブロモ-4-ノニルフェノール30.5gと、t-ブチルエチルエーテル64gとトリエチルアミン9.8gと、フェノチアジン0.005gとを混合した。この攪拌した混合物に、反応温度を35℃未満に保つように注意しながら30分間にわたり塩化アクリロイル8.4gを添加した。塩化アクリロイルの添加後、同混合物を室温（約25℃）において2時間反応させた。この時、クロマトグラフィー分析により2,6-ジブロモ-4-ノニルフェノールから2,6-ジブロモ-4-ノニルフェニルアクリレート(DBNPA)への完全な転化が行われたことが示された。次に、同生成物を脱イオン水（45.6g）と、0.7%の塩酸溶液（8.9g）と、16.4%の炭酸ナトリウム溶液（10.4g）と、8.7%の塩化ナトリウム溶液（9.5g）と、により逐次的に洗浄した。その後有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥させ、真空下で溶液から蒸気を除去し、約32gの2,6-ジブロモ-4-ノニルフェニルアクリレートを生成した。

屈折率の測定

樹脂組成物と硬化膜の屈折率を、Erma Inc., of Tokyo, Japanが製造し、Fisher Scientificが販売するアップベ屈折計により計測した。

粘度の測定

未硬化樹脂組成物の粘度を、ブルックフィールドModel LV粘度計により毎分30回転で#3スピンドルを使用して測定した。

実施例1-8と比較実施例1 重合性組成物の調製

重合性組成物は、表1に示された量の成分を混合することにより調製される。

モノマーとオリゴマーの値は、組成物中のモノマーとオリゴマーの総重量に基づく成分の重量% (wt %) である。界面

活性剤 FC430 と反応開始剤 Lucirin® TPO の値は、重合性組成物（すなわち、モノマーとオリゴマー）100部あたりの部数である。

統いて行ったこれらの組成物調製の一般的な方法においては、まず、RDX51027, PEAとBR31(比較実施例1)を1本の深い容器に充填し、次に、融解するまで100℃にて加熱し、その後、混合させた。メチルスチレン、(メタ)アクリレートモノ

マーおよびEB220を次に逐次的に蒸気の混合物に混合した。FC430とTP0を次に少なくとも約15分の間混合した。同混合物をそれからオープンの中で60~70°Cで30~60分間加熱した。

表1
重合組成物
(重量%)

実施例 比較実施 例1	DbiPPA	DBsBPA	DBNPA	メチルス チレン	RDX 51027	EB220	BR31	PEA	FC-430 (ppb)	TPO (ppb)
1	15.0	11.0		10.0	52.0	3.0		9.0	0.3	3.0
2	25.0			10.0	55.0	5.5		4.5	0.3	3.0
3		25.0		11.0	52.0	3.0		9.0	0.3	3.0
4		39.5		10.0	45.0	5.5		0.3	3.0	3.0
5			25.0	11.0	52.0	3.0		9.0	0.3	3.0
6		25.0			50.0	3.0		22.0	0.3	3.0
7		30.0				48.0	3.0	19.0	0.3	3.0
8			20.0			50.0	3.0	27.0	0.3	3.0

* 比較実施例1において、3.0 ppb TPO に代わり 1.0 ppb Darocure 1173 が使用された。

液状の重合性組成物を下塗りのされていない2片のポリテレフタル酸エチレン膜の間に置き、ナイフコーテーを用いて移動させた。液状組成物を間に挟んだ2片のポリテレフタル酸エチレン膜を、毎分20フィートのコンベア速度で紫外線ランプの下を通した。硬化された組成物の厚さは約3ミルである。プロモナフタレン（屈折率=1.6582）の薄い層（約0.05mm）をアップ屈折計のプリズムの上に置いた。10mm × 25mmの硬化組成物一片をプロモナフタレンの上に置いた。入射光を反射プリズムにより試料に当て、硬化組成物試料の屈折率を読み取った。データは以下の通りである。

表 2

重合性組成物の物理的特性

実施例	未重合組成物の屈折率	未重合組成物の粘度 (c p s @ 23 °C)	重合組成物の屈折率
比較実施例 1	1.5592	固体	1.5890
1	1.5745	2760	1.5975
2	1.5755	6400	1.5945
3	1.5740	2400	1.5936
4	1.5730	3800	1.5951
5	1.5675	3800	1.5892
6	1.5665	7400	1.5919
7	1.5685	9200	1.5944
8	1.5640	4600	1.5912

表2のデータは、本発明の組成物が、塗布作業に適した比較試料よりもいつも高い屈折率と粘度を有することを示している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Int'l. Appl. No. PCT/US 97/15862
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F220/22 602B1/04		
According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC.		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 089 523 A (HOYA LENS CORP.) 23 June 1982 -----	
A	EP 0 267 460 A (HOECHST A.G.) 18 May 1988	
A	EP 0 162 550 A (KUREHA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) 27 November 1985 cited in the application -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 14 January 1998		Date of mailing of the International search report 22/01/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 600 NL Fax: (+31-70) 340-3516		Authorized officer Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/US 97/15862

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2089523 A	23-06-82	JP 1291466 C JP 57099601 A JP 60017404 B AU 543708 B AU 7849181 A CA 1167198 A DE 3146075 A FR 2496278 A NL 8105059 A SE 450882 B SE 8107433 A US 4393184 A	29-11-85 21-06-82 02-05-85 26-04-85 24-06-82 08-05-84 24-06-82 18-06-82 01-07-82 10-08-87 16-06-82 12-07-83
EP 267460 A	18-05-88	DE 3636400 A JP 63225603 A	05-05-88 20-09-88
EP 162550 A	27-11-85	JP 1775184 C JP 4037961 B JP 60202107 A US 4578445 A	28-07-93 23-06-92 12-10-85 25-03-86

フロントページの続き

(81)指定国 E P (A T, B E, C H, D E,
D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L
U, M C, N L, P T, S E), O A (B F, B J, C F
, C G, C I, C M, G A, G N, M L, M R, N E,
S N, T D, T G), A P (G H, K E, L S, M W, S
D, S Z, U G, Z W), E A (A M, A Z, B Y, K G
, K Z, M D, R U, T J, T M), A L, A M, A T
, A U, A Z, B A, B B, B G, B R, B Y, C A,
C H, C N, C U, C Z, D E, D K, E E, E S, F
I, G B, G E, G H, H U, I D, I L, I S, J P
, K E, K G, K P, K R, K Z, L C, L K, L R,
L S, L T, L U, L V, M D, M G, M K, M N, M
W, M X, N O, N Z, P L, P T, R O, R U, S D
, S E, S G, S I, S K, S L, T J, T M, T R,
T T, U A, U G, U Z, V N, Y U, Z W